

OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP58054338
Publication date: 1983-03-31
Inventor: NAKAMURA SUGURU; OOTA TAKEO; TANAHASHI
MASAKAZU; NAKAJIMA MASATO; KURUMISAWA
TOSHIMITSU; TAKENAGA MUTSUO
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- **International:** B41M5/26; G03C1/72; G11B7/24; G11C13/04
- **European:** G11B7/24B2
Application number: JP19810154308 19810928
Priority number(s): JP19810154308 19810928

Abstract of JP58054338

PURPOSE: To obtain an optical recording medium having high sensitivity and high regeneration efficiency, by forming a thin film of an oxide of a starting material containing Te particles dispersed on a substrate. **CONSTITUTION:** At least one of starting materials of oxides selected from GeO₂, TeO₂, SiO₂, Sb₂O₃, SnO₂, MoO₃ and ZnO is vapor deposited together with Te onto the surface of a substrate of a glass plate, plastic sheet, or the like rotating at 30-360 number of revolution so as to control Te content in 20-80wt% and thickness to 100-200nm, thus permitting the obtained optical recording medium to be recorded with a low consumption of energy, to have high regeneration efficiency, to be optically recorded in high density in the region of visible and near IR wavelengths, and regenerated, and recording characteristics not to change dependent of film thickness.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
昭58—54338

⑪ Int. Cl.³
G 03 C 1/72
// B 41 M 5/26
G 11 B 7/24
G 11 C 13/04

識別記号
庁内整理番号
8205—2H
6906—2H
7247—5D
7343—5B

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 光学記録媒体

⑮ 特 願 昭56—154308

⑯ 出 願 昭56(1981)9月28日

特許法第30条第1項適用 昭和56年3月31日
昭和56年春季第28回応用物理学関係連合講演
会(法政大学工学部において)でTe低酸化
物薄膜の熱変態の機構解析を発表

⑰ 発 明 者 中村英
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 太田威夫

⑲ 発 明 者 棚橋正和

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑳ 発 明 者 中島真人

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

㉑ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光学記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 光、熱等のエネルギーによって状態を変化させ、それにもとづく光学的特性の変化を利用して情報を記録する光学記録媒体において、酸化物は材料中にテルルTe粒子を分散させてなる薄膜を基板上に形成してなることを特徴とする光学記録媒体。

(2) 特許請求の範囲第1項の記載において、テルルの含有量が20~80モル%であることを特徴とした光学記録媒体。

(3) 特許請求の範囲第1項の記載において酸化物母材料として、 GeO_2 、 TeO_2 、 SiO_2 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 MoO_3 、およびZnOよりなるグループのなかより選択された少なくとも1つを用いることを特徴とした光学記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光、熱等を用いて情報を高密度に記録

し、再生するための光学記録媒体に関するもので、低エネルギーで記録でき大きな再生効率を有する可視および近赤外域で高密度の光学的記録、再生が可能な光学記録媒体を提供するものである。

このような記録媒体としては、カルコゲン薄膜(米特許第3530441号)あるいは低酸化物を主成分とする薄膜(特開昭60-46317号、特開昭60-46318号、特開昭60-46319号、特開昭63-109002号)が知られている。上記のカルコゲン膜は GeAsSe や GeTeS などのターゲット材料を用いて電子ビーム蒸着法などにより容易に記録薄膜を作製できる。しかしながら、一般にカルコゲン薄膜の光学的反射率は非常に大きい(25~35%)。したがって光学的吸収率が小さくなるために低感度とならざるを得ない。またカルコゲン薄膜は、大気中の湿度によって容易に酸化され、記録特性が劣化してしまう。

一方、上記の低酸化物薄膜は、 TeO_x ($0 < x_1 < 2$) を主成分とし、Pb、Sb、V、Ti、BiあるいはIn等の金属の低酸化物が添加物として使用さ

れている。これらの低酸化物は通常真空蒸着法で形成される。例えば、 $T \cdot O_x$ ($0 < x_1 < 2$) は以下のようにして作製される。すなわち、蒸着原材料として粉末または塊状の $T \cdot O_2$ を酸化力の強い金属製ボート、例えば、タングステンあるいはモリブデンボート内で加熱する。 $T \cdot O_2$ が昇温し昇華するとき、気体状の酸素の一部が金属製ボートの一部と反応して酸化物を形成し、したがって気体の状態は、 $T \cdot O_2$ の平衡状態から酸素不足の方向へずれている。このような状態で蒸着された膜の組成は化学当量比より酸素が少ない $T \cdot O_x$ ($0 < x < 2$) になる。

これらの低酸化物薄膜は、オージェ電子分光分析の結果、膜厚方向で大きな組成分布を生じている。その主な原因は、金属ボートの還元力が、ボート表面に酸化物が形成されるにつれて、次第に変化していくためである。このように組成分布を有する記録薄膜の場合、膜厚によって記録特性が著しく異なる。

本発明の光学記録媒体は、従来の低酸化物材料

ものは除外しなければならない。当蒸着法で $T \cdot$ の添加量は、ルツボの温度を制御することによって決定する。

当光学記録媒体の光学的特性、例えば屈折率および減衰係数は酸化物と添加物との組成比および薄膜が非晶質の場合には非晶質の程度に強く依存している。そして透過率および反射率は上記屈折率、減衰係数に加えて薄膜の厚さおよび添加物が粒子状の場合その状態に依存している。

光学記録媒体への記録は、 $H \cdot - N \cdot$ レーザ光、半導体レーザー光、赤外線ランプ光等の光照射あるいはヒーター等による加熱によって行なう。

次に本発明の実施例を酸化物として $T \cdot O_2$ を用いた場合について述べる。

蒸着用の原材料には $T \cdot O_2$ 粉末および $T \cdot$ 粉末を用いる。蒸着用ルツボとして、それぞれ独立に温度制御が可能な石英ルツボを2組用いる。蒸着基板にはポリメチルメタクリレート樹脂のシートおよびフィルムおよびガラス基板を用いる。蒸着は、 $T \cdot O_2$ の蒸着温度として $800^\circ \sim 750^\circ C$ 、

に対して新たな複合酸化物材料を提供して、作製法を容易にし、かつ光学特性の高感度化ならびに安定化をめざしたものである。

本発明における光学記録媒体の構成は、酸化物を媒質とし、金属テルル($T \cdot$)を所定量分散させた薄膜である。媒質の酸化物として特に、 $G \cdot O_2$ 、 $T \cdot O_2$ 、 $Si \cdot O_2$ 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 MoO_3 あるいは ZnO の少なくともひとつを含む酸化物を使用する場合良好の光学的特性を得ることができる。さらに添加物の $T \cdot$ が粒状で分散している場合には高感度を実現することができる。

上記光学記録媒体の作製法を、一例として真空蒸着法について述べる。

蒸着用基板として、ガラス板、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂等の合成樹脂製シートあるいはフィルムを用いる。蒸着は少なくとも2組のルツボを設置した蒸着装置を使用して媒質としての酸化物と金属テルルの少なくとも2種類を同時に蒸着させる。当蒸着法では、使用するルツボとしては、蒸着用材料と反応する

$T \cdot$ の蒸着温度として $300^\circ \sim 400^\circ C$ の範囲で行ない、均質な蒸着膜を得るために基板を $30 \sim 360 \text{ rpm}$ の回転速度で回転させる。膜厚は、 $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ の範囲で制御する。 $T \cdot$ 添加物の粒子径は、基板温度を調整することによって所定のものを実現させる。

第1図は、上記蒸着法で得た薄膜の $T \cdot$ の添加量と屈折率および減衰係数との関係を示したものである。薄膜中の $T \cdot$ 添加量は光電子分光法で決定した。なお $T \cdot$ の量は蒸着温度によってほぼ一義的に決まることが上記分析によって確認できた。第1図において屈折率は、 $T \cdot$ が増加するにしたがって、 $T \cdot$ 量が零の場合の $n = 1.8$ から、 $T \cdot$ が 100% の場合の $n = 4.6$ へほぼ直線的に増加している。減衰係数も $T \cdot$ 量に強く依存しているが屈折率の場合と異なり曲線的である。屈折率 $n = 1.8$ は $T \cdot O_2$ に、 $n = 4.6$ は $T \cdot$ にそれぞれ対応しているがこれらの値は、結晶性の値と比べて若干小さい。このことは上記蒸着膜が $T \cdot$ 添加量が非常に大きい範囲を除いて非晶質である

というX線回折の解析結果に対応している。さらにオージェ電子分光分析の結果、これらの薄膜内におけるT₂原子と酸素原子の存在比は膜の深さ方向に一定であり蒸着が安定していることを示していた。第2図はT₂添加量が40%, 45%, 60%の薄膜を約100℃/分の速度で加熱したときの変化をしらべた結果を示したものである。この図に示すように約90度以上の温度で階段状に変える顕著な光学的透過率の変化を得た。このような加熱では組成の変化は生じず透過率の変化は主として結晶性の回復と粒子の成長に起因している。

上記の結果から本発明による光学記録媒体は光学的特性が非常に制御しやすく、かつ状態変化による光学的特性の変化も大きいことが確認できた。ただし光学的特性の変化はT₂の添加量が20%より小さい場合は透過率が40%以上となり記録感度が低下する。また60%より大きい場合はその変化開始温度が60~70℃となる為に熱劣化を生じやすくなる。

以上に述べたことから明らかなように本発明による光学記録媒体は、従来の低酸化物からなる光学記録媒体と比較して次にあげる効果を有する。

(1) 光学的特性の制御が容易である。

薄膜の光学的特性は酸化物の種類とT₂添加量によってほぼ決まり薄膜の作製条件を制御することにより所定の光学的特性を容易に得ることができる。

(2) 量産が容易である。

蒸着法により製造する場合蒸着用原材料が単体であるので蒸着による組成の変化は小さく長時間安定して薄膜を作製することができる。

(3) 特性が安定している。

薄膜内で組成の変化がほとんどないので光学的特性が安定しており、膜厚により記録特性が変化しない。また、適当な組成比を用いることにより、湿度あるいは温度による劣化の少ない膜を得ることができる。

(4) 高感度である。

T₂が粒子状で分散しているので、熱による

また、第3図は、上記のT₂の添加量を変えた膜を60℃で90%の相対湿度の雰囲気中に放置した場合の光学的透過率の変化を示す図である。図から判るように、T₂の添加量が多くなるとともに温度によって変化し易くなっている。このことは、T₂O₂の存在が湿度による膜特性の変化を防止する効果を与えているものと考えられる。

なお実施例の説明においては酸化物としてT₂O₂を用いた場合について述べたがGeO₂, SiO₂, Sb₂O₃, SnO₂, MoO₃, ZnO等の酸化物を用いた場合についても同様に薄膜の屈折率は組成にほぼ比例しており、減衰係数も同様である。ただし光学的特性の変化が生じる処理温度は酸化物の種類によって80℃から280℃の範囲で変化する。またT₂添加物の粒子径は粒子径が大きい程低い温度で状態変化を生じさせる効果を有している。しかし粒子径が膜厚に対して大きい場合には、例えば粒子径が膜厚の10分の1程度以上になると熱処理による効果は小さくなり粒子径の光学的特性への寄与は小さくなる。

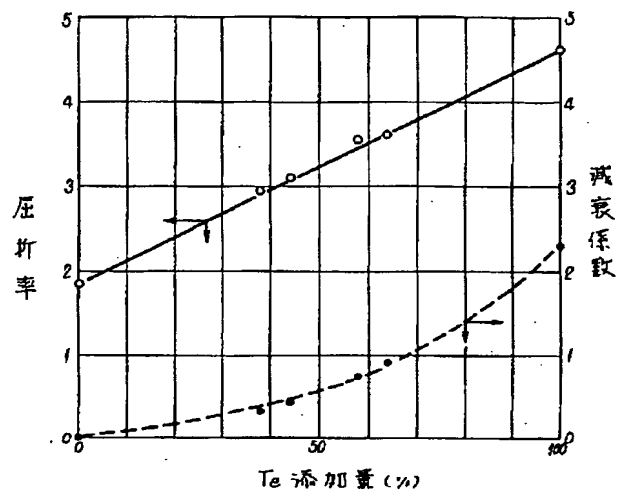
状態変化が起りやすく低エネルギーで記録できる。

4. 図面の簡単な説明

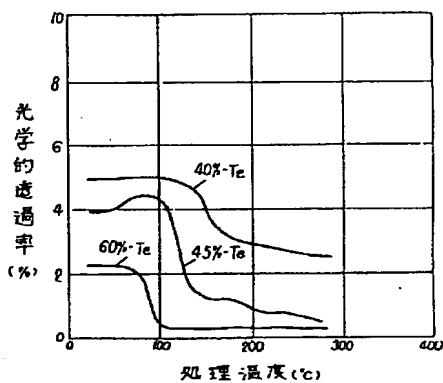
第1図は本発明の実施例におけるT₂添加量と光学的特性との関係を示す図、第2図は同実施例における熱処理による光学的透過率の変化を示す図、第3図は同実施例においてT₂の添加量を変えた場合の湿度雰囲気中での光学的透過率の変化を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

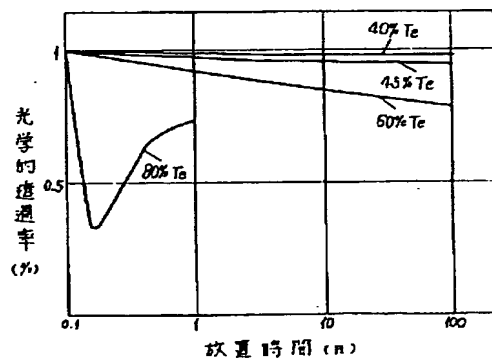
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 1 頁の続き

- ⑦発明者 胡桃沢利光
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内
- ⑧発明者 竹永睦生
門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

昭 5811.15

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和56年特許願第154308号(特開昭58-54338号 昭和58年3月31日発行 公開特許公報 58-544号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6(2)

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
G03C 1/72		8205-2H
B41M 5/26		6906-2H
G11B 7/24		7247-5D
G11C 13/04		7341-5B

7. 補正の内容

- (1) 発明の名称の欄の「光学記録媒体」を「^{コウ}光
^{ガク}キロクンダイ ^{キロクホウ}ホウ
学記録媒体および記録方法」と訂正します。
- (2) 明細書全文を別紙のように訂正します。

手続補正書

昭和58年 8月23日

特許庁長官殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第154308号

2 発明の名称

光学記録媒体

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 山 下 俊 彦

4 代理人 〒571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか1名)

(通称先 電話(東京)437-1121 東京法務分室)

5 補正により増加する発明の数 1

● 補正の対象

発明の名称の欄

明細書全文

明 細 書

1. 発明の名称

光学記録媒体および記録方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 光、熱等のエネルギーによって状態を変化させ、それにもとづく光学的特性の変化を利用して情報を記録する光学記録媒体において、酸化物母材料中にテルル粒子を分散させてなる薄膜を基板の上に形成してなることを特徴とする光学記録媒体。
- (2) 特許請求の範囲第1項の記載において、テルルの含有量が20~80モル%であることを特徴とした光学記録媒体。
- (3) 特許請求の範囲第1項の記載において酸化物母材料として、 GeO_2 、 TeO_2 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 MoO_3 、および ZnO よりなるグループのなかより選択された少なくとも1つを用いることを特徴とした光学記録媒体。
- (4) 酸化物母材料中にテルル粒子を分散せしめた薄膜に、記録すべき情報に応じた光、熱等のエネルギーを照射して前記テルル粒子の粒径を狭

化せしめ、その粒径変化にともなう前記薄膜の光学的特性の変化として情報を記録することを特徴とした記録方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、光、熱等を用いて情報を高密度に記録し、再生するための光学記録媒体および記録方法に関するもので、低エネルギーで記録でき大きな再生効率を有する各可視および近赤外域で高密度の光学的記録、再生が可能な光学記録媒体および記録方法を提供するものである。

このような記録媒体としては、カルコゲン薄膜（米国特許第3530441号）あるいは TeO_x （ $0 < x < 2$ ）を主成分とする薄膜（特開昭50-46317号，特開昭50-46318号，特開昭50-46319号，特願昭53-108002号）が知られている。上記のカルコゲン膜は GeAsSe や GeTeS などのターゲット材料を用いて電子ビーム蒸着法などにより容易に記録薄膜を作製できる。しかしながら、一般にカルコゲン薄膜の光学的反射率は非常に大きい（25～

の結果、膜厚方向で大きな組成分布を生じている。その主な原因は、金属ボートの還元力が、ボート表面に酸化物が形成されるにつれて、次第に変化していくためである。このように組成分布を有する記録薄膜の場合、膜厚によって記録特性が著しく異なる。

本発明の光学記録媒体は、新たな複合酸化物材料を提供して、作製法を容易にし、かつ光学特性の高感度化ならびに安定化をめざしたものである。

本発明における光学記録媒体の構成は、酸化物を媒質とし、金属テルル（Te）を所定量分散させた薄膜である。媒質の酸化物として特に、 GeO_2 、 TeO_2 、 SiO_2 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 MoO_3 あるいは ZnO の少なくともひとつを含む酸化物を使用する場合良好の光学的特性を得ることができる。さらに添加物のTeが粒状で分散している場合には高感度を実現することができる。

上記光学記録媒体の作製法を、一例として真空蒸着法について述べる。

蒸着用基板として、ガラス板、ポリメチルメタ

35%）。したがって光学的吸収率が小さくなるために低感度とならざるを得ない。またカルコゲン薄膜は、大気中の温度によって容易に酸化され、記録特性が劣化してしまう。

一方、上記 TeO_{x_1} （ $0 < x_1 < 2$ ）を主成分とし、Pb、Sb、V、Ti、BiあるいはIn等の金属の酸化物が添加物として使用されている。これらの酸化物は通常真空蒸着法で形成される。例えば、 TeO_{x_1} （ $0 < x_1 < 2$ ）は以下のようにして作製される。すなわち、蒸着原材料として粉末または塊状の TeO_2 を酸化力の強い金属製ボート、例えば、タングステンあるいはモリブデンボード内で加熱する。 TeO_2 が昇温し昇華するとき、気体状の酸素の一部が金属製ボートの一部と反応して酸化物を形成し、したがって気体の状態は、 TeO_2 の平衡状態から酸素不足の方向へずれている。このような状態で蒸着された膜の組成は化学当量比より酸素がはるかに少ない TeO_x （ $0 < x < 2$ ）になる。

これらの酸化物薄膜は、オージェ電子分光分析

クリレート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂等の合成樹脂製シートあるいはフィルムを用いる。蒸着は少なくとも2組のルツボを設置した蒸着装置を使用して媒質としての酸化物と金属テルルの少なくとも2種類を同時に蒸着させる。当蒸着法では、使用するルツボとしては、蒸着用材料と反応するものは除外しなければならない。当蒸着法でTeの添加量は、ルツボの温度を制御することによって決定する。

当光学記録媒体の光学的特性、例えば屈折率および減衰係数は酸化物と添加物との組成比および酸化物中に分散されたテルル粒子の粒径の程度に強く依存している。そして透過率および反射率は上記屈折率、減衰係数に加えて薄膜の厚さおよび添加物であるテルルの粒径に依存している。

光学記録媒体への記録は、He-Neレーザー光、半導体レーザー光、赤外線ランプ光等の光照射あるいはヒーター等による加熱によって行なう。

次に本発明の実施例を酸化物として TeO_2 を用いた場合について述べる。

蒸着用の原材料には TeO_2 粉末および Te 粉末を用いる。蒸着用ルツボとして、それぞれ独立に温度制御が可能な石英ルツボを2組用いる。蒸着基板にはポリメチルメタクリレート樹脂のシートおよびフィルムおよびガラス基板を用いる。蒸着は、 TeO_2 の蒸着温度として $600^\circ\text{C} \sim 760^\circ\text{C}$ 、さらにオージェ電子分光分析の結果、これらと酸化物との薄膜内における Te 原子の存在比は膜の深さ方向に一定であり蒸着が安定していることを示していた。第2図は本発明の記録媒体の1実施例として Te 添加量が40%, 45%, 60%の薄膜を約 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱したときの変化を示したものである。この図に示すように約 90°C 以上の温度で階段状に変わる顕著な光学的透過率の変化を得た。このような加熱では組成の変化は生じず透過率の変化は主としてテルル結晶粒子の成長に起因している。

要するに本発明は酸化物母材中に分散されたテルル粒子の粒径の変化に伴う光学的特性の差を記録に利用するものである。

ただし光学的特性の変化が生じる処理温度は酸化物の種類によって 80°C から 260°C の範囲で変化する。また Te 添加物の粒子径はその粒径を大きくする方向に変化させる場合には、もとの粒子径が大きい程低い温度で状態変化(粒径変化)を生じさせる効果を有している。しかし粒子径が膜厚に対して大きい場合には、例えば粒子径が膜厚の10分の1程度以上になると熱処理による効果は小さくなり粒子径の増大による光学的特性への寄与は小さくなる。

以上に述べたことから明らかなように本発明による光学記録媒体および記録方法は、従来の光学記録媒体および記録方法と比較して次にあげる効果を有する。

(1) 光学的特性の制御が容易である。

薄膜の光学的特性は酸化物の種類と Te 添加量によってほぼ決まり薄膜の作製条件を制御することにより所定の光学的特性を容易に得ることができる。

(2) 記録媒体の量産が容易である。

上記の結果から本発明による光学記録媒体は光学的特性が非常に制御しやすく、かつ状態変化による光学的特性の変化も大きいことが確認できた。ただし光学的特性の変化は Te の添加量が20%より小さい場合は透過率が40%以上となり記録感度が低下する。また80%より大きい場合はその変化開始温度が $60 \sim 70^\circ\text{C}$ となる為に熱劣化を生じやすくなる。

また、第3図は、上記の Te の添加量を変えた膜を 50°C で90%の相対湿度の雰囲気中に放置した場合の光学的透過率の変化を示す図である。図から判るように、 Te の添加量が多くなるとともに温度によって変化し易くなっている。このことは、 TeO_2 の存在が湿度による膜特性の変化を防止する効果を与えているものと考えられる。

なお実施例の説明においては酸化物として TeO_2 を用いた場合について述べたが GeO_2 , SiO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 , MoO_3 , ZnO 等の酸化物を用いた場合についても同様に薄膜の屈折率は組成にほぼ比例しており、減衰係数も同様である。た

蒸着法により製造する場合蒸着用原材料が単体であるので蒸着による組成の変化は小さく長時間安定して薄膜を作製することができる。

(3) 特性が安定している。

薄膜内で組成の変化がほとんどないので光学的特性が安定しており、膜厚により記録特性が変化しない。また、適当な組成比を用いることにより、湿度あるいは温度による劣化の少ない膜を得ることができる。

(4) 高感度である。

Te が粒子状で分散しているので、熱による状態変化が起りやすく低エネルギーで記録できる。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における Te 添加量と光学的特性との関係を示す図、第2図は同実施例における熱処理による光学的透過率の変化を示す図、第3図は同実施例において Te の添加量を変えた場合の湿度雰囲気中での光学的透過率の変化を示す図である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)